



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :</b> <b>A61K 7/02</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 00/53153</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 14 septembre 2000 (14.09.00)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR00/00584 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 9 mars 2000 (09.03.00) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 99/02947 10 mars 1999 (10.03.99) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> QUINN, Francis [FR/FR]; 25, rue Gay Lussac, F-75005 Paris (FR). GIUSTINIANI, Pascal [FR/FR]; 21, rue Volta Prolongée, F-92400 Courbevoie (FR). SANCHEZ, Clément [FR/FR]; 9, Résidence du Château de Courcelles, F-91190 Gif-sur-Yvette (FR). <b>(74) Mandataire:</b> STALLA-BOURDILLON, Bernard; Nony & Associés, 29, rue Cambacérès, F-75008 Paris (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> COSMETIC AGENT FOR REMOVAL OF A FILM FORMED BY CROSS-LINKED HYBRID MATERIAL <b>(54) Titre:</b> AGENT COSMETIQUE POUR LE DEMAQUILLAGE D'UN REVETEMENT FILMOGENE EN MATERIAU HYBRIDE RETICULE <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns a cosmetic agent for removing make up, from any keratinous substrate, in the form of a film formed by a cross-linked hybrid material resulting from a sol/gel reaction. Said agent is a chelating agent either on its own or in solution in a solvent, said chelating agent or its solution being selected such that it forms with said formed film a contact angle less than 90°.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>Agent cosmétique pour le démaquillage, sur tout substrat kératinique, d'un revêtement filmogène en un matériau hybride réticulé obtenu par réaction sol/gel. Cet agent est un chélatant utilisé soit seul soit en solution dans un solvant, ledit chélatant ou sa solution étant choisi(e) de telle sorte qu'il forme avec ledit revêtement filmogène un angle de contact inférieur à 90°.</p>		

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Agent cosmétique pour le démaquillage d'un revêtement filmogène en matériau hybride réticulé

La présente invention a pour objet un agent cosmétique de démaquillage destiné à éliminer, sur tout substrat kératinique, les revêtements filmogènes en matériau hybride réticulé obtenus à partir de diverses formulations cosmétiques notamment de produits capillaires, de produits de maquillage et de produits pour les soins de la peau.

Par l'expression "substrat kératinique", on doit entendre, selon l'invention, que le démaquillage s'applique non seulement aux cheveux, aux cils, aux sourcils et aux ongles mais également à la peau.

Dans la demande WO 98/44906 publiée le 15 octobre 1998, il a été décrit des compositions cosmétiques ou dermatologiques destinées à former un revêtement filmogène en un matériau hybride réticulé ayant un caractère non réversible, ce dernier étant obtenu par une réaction du type sol/gel in situ.

On entend selon cette demande par l'expression "non réversible" l'obtention d'un revêtement ayant une très bonne adhérence sur le substrat et pouvant résister dans le temps non seulement à de nombreux lavages à l'eau mais également à divers solvants organiques sans que ses propriétés en soient affectées.

Si cette pérennité du revêtement filmogène peut présenter dans certains domaines un très grand intérêt tels que par exemple dans celui des vernis à ongles, il n'en va pas de même pour d'autres domaines tels que ceux des produits capillaires ou des produits de maquillage du visage.

En effet, les utilisatrices de ces compositions peuvent manifester l'envie de pouvoir néanmoins les éliminer après un certain laps de temps.

Après diverses études sur un grand nombre de composés, on a constaté de façon surprenante et inattendue que les revêtements filmogènes en matériau hybride réticulé pouvaient être aisément éliminés à l'aide d'agents chélatants ou ligands.

Avant de mieux définir l'objet de la présente invention, il convient de rappeler que selon la demande WO 98/44906, le revêtement en un matériau hybride réticulé est obtenu à partir d'une composition du type sol/gel par mélange :

- (a) d'au moins un composé organométallique (ou métallo-organique),
- (b) d'au moins un polymère organique fonctionnalisé ou d'un précurseur d'un dit polymère, ou d'au moins un polymère siliconé fonctionnalisé ou d'un précurseur dudit polymère, ce dernier étant différent de (a),
- (c) d'une quantité d'eau suffisante pour hydrolyser le composé organométalli-

que, et

(d) éventuellement d'au moins un alcool.

Par application de la composition telle que définie ci-dessus, il se produit une réaction sol/gel conduisant, après évaporation du ou des solvant(s), à la formation d'un  
5 matériau hybride par polycondensation et réticulation à l'échelle nanométrique.

La structure du matériau hybride réticulé est essentiellement constituée de nodules minéraux provenant du composé organométallique et de chaînes du polymère organique ou siliconé, les nodules étant liés physiquement ou chimiquement aux chaînes du polymère organique ou siliconé.

10 Pour plus de détails sur les compositions cosmétiques ou dermatologiques destinées à former un revêtement, sur un substrat kératinique, en un matériau hybride réticulé, il convient de se référer à la demande WO 98/44906 dont le contenu est incorporé par référence à la présente description.

Comme ceci a été précisé ci-dessus, l'objet de la présente invention est de  
15 fournir un agent permettant le démaquillage de produits cosmétiques dont la substance filmogène est constituée par un revêtement en un matériau hybride réticulé.

La présente invention a donc pour objet un agent cosmétique permettant le démaquillage, sur tout substrat kératinique, d'un revêtement filmogène en un matériau hybride réticulé obtenu par réaction sol/gel caractérisé par le fait que ledit agent est un  
20 chélatant utilisé soit seul soit en solution dans un solvant, ledit chélatant ou sa solution étant choisi(e) de telle sorte qu'il forme avec ledit revêtement filmogène un angle de contact inférieur à 90°.

Le mécanisme permettant le démaquillage, par élimination du revêtement en matériau hybride réticulé, est essentiellement basé sur le remplacement des interactions  
25 entre le polymère organique ou siliconé et le composé organométallique par des interactions entre le composé chélatant et le composé organométallique, ce qui provoque la "désintégration" du revêtement en matériau hybride réticulé.

En effet, à partir du moment où les chaînes polymériques ne sont plus réticulées par des agrégats organométalliques, le revêtement perd alors de sa consistance et  
30 peut être facilement éliminé.

En d'autres termes, la présente invention repose sur le remplacement d'interactions phase organique/phase minérale par des interactions chélatant/phase minérale.

Comme ceci a été précisé précédemment, il importe que le chélatant, seul s'il est liquide, soit sa solution, forme avec le revêtement en matériau hybride réticulé un angle de contact inférieur à 90°.

En effet, une bonne élimination ou désintégration n'est possible que si le chélatant seul ou sa solution dans un solvant présente une bonne mouillabilité vis-à-vis de la surface du revêtement en matériau hybride réticulé devant être éliminé, ce qui explique par conséquent d'avoir un angle de contact qui soit inférieur à 90°, de préférence de 0 à 80° et plus particulièrement de 5 à 75°.

Parmi les différents agents chélatants utilisables selon l'invention, on peut notamment citer les suivants :

1°) Les composés contenant un groupe acide carboxylique tels que l'acide acétique, l'acide éthylène-diaminotétracétique, l'acide nitrilotriacétique, l'acide aspartique, l'acide N-hydroxyéthyléthylènediaminotriacétique, l'acide N,N'-dihydroxyéthyléthylènediamine-diacétique, les  $\alpha$ - ou  $\beta$ -hydroxy acides, tels que l'acide citrique, l'acide salicylique et l'acide tartrique, l'acide N-méthoxyéthyliminodiacétique, l'acide éthylène bis (oxyéthyliminodiacétique), l'acide éthylène bis (oxypropyliminodiacétique), l'acide mercaptoacétique, l'acide  $\beta$ -mercaptoéthyliminodiacétique, l'acide  $\beta$ -méthylmercaptoéthyliminodiacétique, l'acide ascorbique, l'acide oxalique, les acides aminopolycarboxyliques contenant un groupe hydroxyaliphatique, l'acide malonique, l'acide folique, et l'acide iminodiacétique contenant des substituants nitrile et/ou amide,

2°) Les composés contenant un groupe acide phosphonique tels que l'acide N-aminoéthyl-phosphonique, l'acide N,N'-aminométhyl-phosphonodiacétique, l'acide N,N'-aminoéthyl-phosphonodiacétique, l'acide tétra (N,N'-tétraméthylène) phosphonique et l'acide tétra (N,N'-tétraméthylène) sulfonique,

3°) Les composés contenant un groupe acide sulfonique tel que l'acide p-toluène sulfonique,

4°) Les composés contenant au moins un groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire tels que la N-hydroxyéthyléthylènediamine, la 2-mercaptoéthylamine, la cystéine, la glycine, l'histidine, la N-glycylglycine, la thiourée, la triéthylamine, la triéthylènetétramine, la tri (2-aminoéthyl) amine, la diéthylènetriamine, l'éthylènediamine, le 1,2-diaminopropane et l'amino-2-méthyl-2 propanol-1, et

5°) Certains composés ayant des structures variées comme par exemple des

$\beta$ -dicétones telles que l'acétylacétone et l'hexane 2,4-dione, des  $\beta$ -cétoesters, tels que l'acétylacétate de méthyle ou d'éthyle, le dipyridyle (2,2' ou 4,4') et la tétraphénylporphine.

Certains de ces agents chélatants sont liquides et peu agressifs de telle sorte qu'ils peuvent être utilisés seuls, c'est-à-dire sans les mettre en solution. Il en est ainsi par exemple de l'acétylacétone et de l'acide acétique qui constituent d'excellents agents démaquillants pour les vernis à ongles dont le revêtement est en un matériau hybride réticulé.

Plus généralement, l'agent chélatant est cependant en solution aqueuse ou dans un solvant organique ou encore dans un mélange de ceux-ci.

Parmi les différents solvants organiques pouvant être utilisés selon l'invention, et susceptibles de conduire à des solutions de certains des agents chélatants non hydrosolubles mentionnés ci-dessus on peut notamment citer l'hexane, le cyclohexane, le benzène, le toluène, et l'éthanol, ainsi que certains solvants lipophiles tels que par exemple des silicones fluides volatiles telles que les cyclométhicones et en particulier le cyclotétraméthylsiloxane, le cyclopentaméthylsiloxane et le cyclohexaméthylsiloxane et leurs mélanges.

Lorsque l'on utilise une solution de l'agent chélatant, le choix du solvant est important en vue d'obtenir un bon démaquillage, car le solvant, en présence de l'agent chélatant, doit avoir, vis-à-vis du revêtement, une bonne mouillabilité. Ainsi l'agent chélatant peut alors mieux pénétrer la surface du revêtement et provoquer les phénomènes d'interactions permettant la désintégration du matériau hybride réticulé.

En fonction de la nature du matériau hybride réticulé, l'homme de l'art n'aura donc aucune difficulté particulière à choisir parmi les différents solvants ou mélanges de solvants ceux ayant la meilleure mouillabilité et par conséquent le meilleur pouvoir démaquillant en présence de l'agent chélatant.

Il va bien entendu de soi que le choix du solvant ou du mélange de solvants dépendra également du type de maquillage devant être éliminé.

Selon l'invention, la concentration en agent chélatant est généralement d'au moins 0,1% jusqu'à la limite de solubilité dans le solvant choisi mais est de préférence comprise entre 0,5 et 15%, et plus couramment comprise entre 1 et 10% en poids par rapport à la composition.

L'agent démaquillant selon l'invention peut éventuellement contenir selon sa destination certains ingrédients cosmétiques usuels.

La présente invention a également pour objet un procédé de démaquillage d'un revêtement filmogène en un matériau hybride réticulé formé sur un substrat kérati-

5 nique.

Ce procédé consiste à appliquer sur l'ensemble du revêtement filmogène l'agent cosmétique de démaquillage tel qu'il a été défini précédemment, à laisser agir pendant une période de temps suffisante, de l'ordre de quelques minutes, puis à éliminer le résidu formé par essuyage à l'aide d'un linge ou d'un papier ou encore par lavage.

10 On va maintenant donné à titre d'illustration plusieurs exemples de mise en œuvre des agents de démaquillage selon l'invention.

### EXEMPLES

#### Exemple 1

15 On a préparé un vernis à ongles selon la demande WO 98/44906 en procédant au mélange des ingrédients suivants :

	Tétraisopropylorthotitanate .....	33,9%
	Polydiméthylsiloxane-diol .....	41,4%
	Ethanol absolu .....	18,3%
20	Eau (pH = 1) .....	0,4%
	Oxyde de fer/propylène glycol (50/50) .....	4,0%
	Oxyde de titane/propylène glycol (50/50) .....	2,0%

Ce vernis à ongles est obtenu par mélange du tétraisopropylorthotitanate dans l'éthanol absolu et addition de l'eau amené à pH = 1 (addition d'acide chlorhydrique).

25 Après avoir laissé réagir pendant 30 minutes sous agitation, on ajoute le polydiméthylsiloxane-diol et l'on poursuit l'agitation pendant 15 minutes. On ajoute enfin l'oxyde de fer dans le propylène glycol et poursuit l'agitation 30 minutes et ajoute enfin l'oxyde de titane dans le propylène glycol, toujours sous agitation, pendant 30 minutes.

Le vernis ainsi obtenu est alors appliqué sur la surface des ongles et conduit

30 après séchage à la formation d'un film homogène brillant et présentant une excellente rémanence à l'eau, aux détergents, ainsi qu'à l'alcool.

a) Démaquillage du vernis à ongles

Une solution à 2% en poids d'acide ascorbique dans l'éthanol a été préparée puis appliquée de façon uniforme sur la surface des ongles à l'aide d'un pinceau.

Après avoir laissé agir la solution pendant environ une minute, on a ensuite  
5 procédé à l'essuyage des ongles avec une matière textile et l'on a constaté une élimination totale du vernis de la surface des ongles.

L'angle de contact de la solution de démaquillage ci-dessus a été déterminé visuellement en appliquant la solution sur une plaque de verre revêtue d'une couche de vernis en matériau hybride selon l'exemple 1. Cette détermination a permis de mettre en  
10 évidence que l'angle de contact était d'environ 60°.

Etude comparative

Le démaquillage des ongles revêtus du vernis selon l'exemple 1 a également été essayé à l'aide d'une solution d'acide ascorbique à 2% dans l'eau d'une part et à 2% dans un mélange eau/éthanol (50/50) d'autre part. Après avoir laissé agir on a constaté  
15 que ni l'une ni l'autre de ces solutions ne permettait d'éliminer le revêtement de vernis. Le calcul de l'angle de contact, comme décrit ci-dessus, a permis de déterminer que celui-ci était supérieur à 90°.

b) Démaquillage du vernis à ongles

On a également utilisé pour le démaquillage des ongles une solution à 10% en  
20 poids d'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) dans une émulsion eau/huile de silicone (50/50). Cette solution a été appliquée à l'aide d'un pinceau sur la surface des ongles et on a laissé agir pendant environ une minute. Après ce temps de réaction, la surface des ongles a été essuyée à l'aide d'un mouchoir en papier et l'on a observé une parfaite élimination du vernis de la surface des ongles.

25 Etude comparative

Le démaquillage des ongles revêtus du vernis selon l'exemple 1 a également été essayé à l'aide d'une solution à 10% d'EDTA dans l'eau d'une part et à 10% d'EDTA dans un mélange eau/éthanol (60/40) d'autre part. Après avoir laissé agir on a constaté  
30 que ni l'une ni l'autre de ces solutions ne permettait d'éliminer le revêtement de vernis. Le calcul de l'angle de contact, comme ceci a été décrit précédemment, a mis en évidence que celui-ci était supérieur à 90°.

c) Démaquillage du vernis à ongles

(i) Le démaquillage des ongles revêtus du vernis selon l'exemple 1 ci-dessus a également été réalisé en utilisant une solution à 5% d'acide acétique dans de l'huile de silicone (cyclométhicone).

5           Après application de la solution sur la surface des ongles, on laisse agir pendant environ une minute puis on procède au nettoyage des ongles à l'aide d'un coton. On constate que le vernis s'élimine parfaitement de la surface des ongles.

(ii) L'utilisation d'une solution à 5% d'acide acétique dans l'éthanol (96%) conduit, dans les mêmes conditions, à une excellente élimination du vernis.

10           Exemple 2

On a préparé une composition fixatrice colorée pour cheveux selon la demande WO 98/44906 de la façon suivante :

10,4g de diéthoxydiméthoxysilane sont dilués dans 4,6g d'éthanol et on ajoute ensuite 0,6g d'eau à pH = 1 (addition d'acide chlorhydrique). Après agitation (1mn environ), on ajoute 14g de tétrapropyl zirconate en solution à 70% dans le propanol puis 5,2g de polydiméthylsiloxane-diol (poids moléculaire moyen = 550). Après agitation pendant 30 minutes, on ajoute à la solution 0,15g de Rhodamine 101 diluée dans 1g d'éthanol.

L'extrait sec de la solution est alors amené à 25% par addition d'une huile de silicone volatile (D5 de la société DOW CORNING). On ajoute alors 2,5g de la silicone 20  $\alpha$ - $\omega$ -hydroxy/oxo (viscosité 6500cSt) de la société DOW CORNING.

On conditionne alors la solution finale obtenue dans un récipient approprié pour une pulvérisation sur cheveux.

Après pulvérisation et séchage des cheveux, on observe que ceux-ci ont un touché naturel et sont uniformément colorés et brillants. Même après plusieurs lavages la 25 coloration initiale des cheveux persiste.

Démaquillage de la composition fixatrice colorée

On conditionne dans un pulvérisateur une solution à 2% en poids d'acide ascorbique dans l'éthanol puis celle-ci est alors pulvérisée uniformément sur l'ensemble de la chevelure. Après avoir laissé agir pendant environ une minute, on procède alors à un 30 rinçage à l'eau puis à un shampooing. Après un nouveau rinçage à l'eau, on constate que les cheveux ne sont plus colorés et ont retrouvé leur aspect initial.

Exemple 3

On a préparé selon la demande WO 98/44906 une composition anti-rides à partir des ingrédients suivants :

	Tétraisopropylorthotitanate .....	20,2%
5	Polydiméthylsiloxane-diol .....	27,7%
	Diéthoxydiméthylsilane .....	47,2%
	Ethanol absolu .....	8,0%
	Eau (pH = 1) .....	0,9%

Cette composition anti-rides est obtenue en diluant le diéthoxydiméthylsilane  
10 dans 80% de l'éthanol et l'on ajoute ensuite l'eau amenée à pH = 1 (addition d'acide chlorhydrique) et l'on agite pendant environ 1 minute.

On ajoute ensuite le tétraisopropylorthotitanate sous agitation et ajoute enfin le polydiméthylsiloxane-diol sous agitation pendant environ 30 minutes.

La composition ainsi obtenue est alors appliquée sous forme d'une couche  
15 mince sur les rides entourant les yeux. Après évaporation des composants volatils, il se forme un film transparent et invisible qui exerce un effet tenseur atténuant de façon perceptible les rides du contour des yeux.

Démaquillage de la composition anti-rides

Une solution à 2% d'acide ascorbique dans l'éthanol a été préparée et appli-  
20 quée sur le contour des yeux à l'aide d'un coton imbibé. Après avoir laissé agir environ une minute, on a alors essuyé le contour des yeux à l'aide d'un mouchoir en papier et l'on a constaté une très bonne élimination du film.

## REVENDICATIONS

1. Agent cosmétique pour le démaquillage, sur tout substrat kératinique, d'un revêtement filmogène en un matériau hybride réticulé obtenu par réaction sol/gel, caractérisé par le fait que ledit agent est un chélatant utilisé soit seul soit en solution dans un solvant, ledit chélatant ou sa solution étant choisi(e) de telle sorte qu'il forme avec ledit revêtement filmogène un angle de contact inférieur à 90°.
2. Agent cosmétique selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit chélatant ou sa solution est choisi(e) de telle sorte qu'il forme avec ledit revêtement filmogène un angle de contact de 0 à 80° et de préférence de 5 à 75°.
3. Agent cosmétique selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le chélatant est un composé, contenant un groupe acide carboxylique, choisi parmi l'acide acétique, l'acide éthylènediaminotétracétique, l'acide nitrilotriacétique, l'acide aspartique, l'acide N-hydroxyéthyléthylènediaminétriacétique, l'acide N,N'-dihydroxyéthyléthylènediamine-diacétique, les  $\alpha$ - ou  $\beta$ - hydroxy acides, tels que l'acide citrique, l'acide salicylique et l'acide tartrique, l'acide N-méthoxyéthyliminodiacétique, l'acide éthylène bis (oxyéthyliminodiacétique), l'acide éthylène bis (oxypropyliminodiacétique), l'acide mercaptoacétique, l'acide  $\beta$ -mercaptoéthyliminodiacétique, l'acide  $\beta$ -méthylmercaptoéthyliminodiacétique, l'acide ascorbique, l'acide oxalique, les acides aminopolycarboxyliques contenant un groupe hydroxyliphatique, l'acide malonique, l'acide folique, et l'acide iminodiacétique contenant des substituants nitrile et/ou amide.
4. Agent cosmétique selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le chélatant est un composé contenant un groupe acide phosphonique choisi parmi l'acide N-aminoéthyl-phosphonique, l'acide N,N'-aminométhyl-phosphonodiacétique, l'acide N,N'-aminoéthyl-phosphonodiacétique, l'acide tétra (N,N'-tétraméthylène) phosphonique et l'acide tétra (N,N'-tétraméthylène) sulfonique.
5. Agent cosmétique selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le chélatant est l'acide p-toluène sulfonique.
6. Agent cosmétique selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'agent chélatant est un composé contenant un groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire choisi parmi la N-hydroxyéthyléthylènediamine, la 2-mercaptoéthylamine, la cystéine, la glycine, l'histidine, la N-glycylglycine, la thiourée, la triéthylamine, la

triéthylènetétramine, la tri (2-aminoéthyl) amine, la diéthylènetriamine, l'éthylènediamine, le 1,2-diaminopropane et l'amino-2-méthyl-2 propanol-1.

7. Agent cosmétique selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le chélatant est choisi parmi l'acétylacétone, l'hexane 2,4-dione, l'acétylacétate de méthyle ou d'éthyle, le dipyridyle (2,2' ou 4,4') et la tétraphénylporphine.

8. Agent cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il se présente sous forme d'une solution aqueuse ou d'un solvant organique ou d'un mélange de ceux-ci.

9. Agent cosmétique selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le solvant organique est choisi parmi l'hexane, le cyclohexane, le benzène, le toluène, l'éthanol et les silicones fluides volatiles.

10. Agent cosmétique selon les revendications 8 et 9, caractérisé par le fait que la concentration en chélatant est d'au moins 0,1% en poids jusqu'à la limite de solubilité dans le solvant choisi, par rapport au poids total de la solution.

11. Agent cosmétique selon la revendication 10, caractérisé par le fait que la concentration en chélatant est comprise entre 0,5 et 15% en poids par rapport au poids total de la solution.

12. Procédé de démaquillage d'un revêtement filmogène en un matériau hybride réticulé, formé sur un substrat kératinique, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur ledit revêtement un agent cosmétique tel que revendiqué selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, à laisser agir et à éliminer le résidu par essuyage ou lavage.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00584

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 414 816 A (C.P.L.TITHERLEY) claim 1 page 1, line 25-37	1,3,8,11
A	FR 1 464 035 A (P.V.DURAFFOURD) 15 March 1967 (1967-03-15) claims 1,2 page 1, column 2, paragraph 2	1,3,8, 10,11
A	FR 2 019 719 A (THE GILLETTE COMPANY) 3 July 1970 (1970-07-03) claims 1,8	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 June 2000

Date of mailing of the international search report

15/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Peeters, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00584

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 414816	A	NONE	
FR 1464035	A	15-03-1967	NONE
FR 2019719	A	03-07-1970	
		AT 303234 B	15-10-1972
		BE 739567 A	31-03-1970
		CH 522033 A	30-04-1972
		DE 1949849 A	09-04-1970
		ES 371973 A	01-05-1972
		GB 1288805 A	13-09-1972
		IT 1043795 B	29-02-1980
		JP 49006167 B	13-02-1974
		NL 6914902 A	06-04-1970
		SE 374492 B	10-03-1975

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 00/00584

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 A61K7/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 414 816 A (C.P.L.TITHERLEY) revendication 1 page 1, ligne 25-37	1,3,8,11
A	FR 1 464 035 A (P.V.DURAFFOURD) 15 mars 1967 (1967-03-15) revendications 1,2 page 1, colonne 2, alinéa 2	1,3,8, 10,11
A	FR 2 019 719 A (THE GILLETTE COMPANY) 3 juillet 1970 (1970-07-03) revendications 1,8	1



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 juin 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/06/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Peeters, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 00/00584

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 414816 A		AUCUN	
FR 1464035 A	15-03-1967	AUCUN	
FR 2019719 A	03-07-1970	AT 303234 B BE 739567 A CH 522033 A DE 1949849 A ES 371973 A GB 1288805 A IT 1043795 B JP 49006167 B NL 6914902 A SE 374492 B	15-10-1972 31-03-1970 30-04-1972 09-04-1970 01-05-1972 13-09-1972 29-02-1980 13-02-1974 06-04-1970 10-03-1975